

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 30 日 (30.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/089515 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/12, C08F 2/44, H01L 51/00

C08L 65/00,

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/04824

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平井 桂 (HIRAI, Katsura) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP). 福田 光弘 (FUKUDA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2003 年 4 月 16 日 (16.04.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-119142 2002 年 4 月 22 日 (22.04.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, RU, SC, SD, SG, SL, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

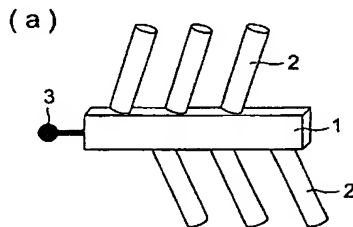
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

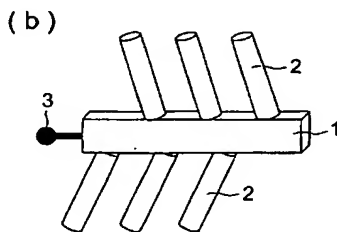
[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPOSITION, ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

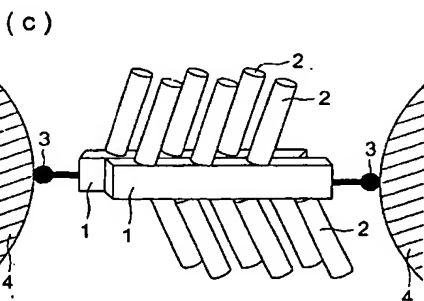
(54) 発明の名称: 有機半導体組成物、有機半導体素子及びその製造方法



(57) Abstract: An organic semiconductor composition comprising fine particles and an organic semiconductor compound, characterized in that the fine particles have been bonded to the organic semiconductor compound.



(57) 要約: 微粒子と有機半導体化合物を含有する有機半導体組成物において、該微粒子と該有機半導体化合物が結合していることを特徴とする有機半導体組成物。



WO 03/089515 A1



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

有機半導体組成物、有機半導体素子及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、有機半導体組成物、及び有機薄膜トランジスタ、光センサ等の半導体素子、及びそれらの製造方法に関する。

背景の技術

10 近年、有機半導体を半導体チャネルとして使用する有機薄膜トランジスタが種々検討されている。有機半導体は無機半導体に比べて加工が容易であり、プラスチック支持体との親和性が高いので薄層デバイスとしての魅力がある。

例えば、特開平9-232589号、特開平7-206599号には配向膜の付与により、有機半導体層のキャリア移動度が向上すると記載されている。又、WO
15 0079617では、半導体ポリマーを融点以上に加熱した際の液晶性と隣接する配向膜を利用することにより有機半導体の配向処理を行い、有機半導体チャネルの移動度を向上する技術が示されている。しかしながら、いずれも隣接する配向膜の形成工程が必要で、煩雑な構成の半導体素子が必要となる。

特開2000-260999には半導体チャネルとして有機／無機混成材料を
20 使用する改良型FET構造を提供することが記載されている。具体的には、自己組織化による半導体材料を用い移動度の高い半導体が提案されているが、実際に半導体材料を作成するには複雑な手続きを必要とする。

したがって、本発明の目的は、非常に簡単な方法により、配向膜などの配向処理

が不要でかつ移動度の高い、塗膜化が可能となる有機半導体組成物、及びこのような有機半導体組成物を利用した有機薄膜トランジスタ及び光センサ等の半導体素子を提供することにある。

5 発明の開示

本発明の上記目的は、下記の各々の構成及び方法によって達成された。

(1) 微粒子と有機半導体化合物を含有する有機半導体組成物において、該微粒子と該有機半導体化合物が結合していることを特徴とする有機半導体組成物。

10 (2) 前記微粒子が金属微粒子であることを特徴とする(1)に記載の有機半導体組成物。

(3) 前記微粒子と有機半導体化合物がスルフィド基、ジスルフィド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、または燐酸基を介して結合していることを特徴とする(1)または(2)に記載の有機半導体組成物。

15 (4) 前記微粒子と有機半導体化合物がスルフィド基を介して結合していることを特徴とする(3)に記載の有機半導体組成物。

(5) 前記有機半導体化合物が、 π 共役系ポリマー又はオリゴマーであることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載の有機半導体組成物。

(6) 前記 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリチオフェン誘導体であることを特徴とする(5)に記載の有機半導体組成物。

20 (7) 前記ポリチオフェン誘導体が、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)であることを特徴とする(6)に記載の有機半導体組成物。

(8) 前記ポリ(3-アルキルチオフェン)のアルキル基が、炭素原子数4から15のアルキル基であることを特徴とする(7)に記載の有機半導体組成物。

(9) 前記結合した微粒子と位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)は、溶媒に分散されていることを特徴とする(7)に記載の有機半導体組成物。

(10) 前記溶媒が、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)が溶解可能な溶媒であることを特徴とする請求の(9)に記載の有機半導体組成物。

5 (11) 前記結合した微粒子と位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)は、5位に結合基を有する位置規則的3-アルキルチオフェンと該5位の結合基を介して結合した第1の微粒子と2位に結合基を有する位置規則的3-アルキルチオフェンと該2位の結合基を介して結合した第2の微粒子の混合物であることを特徴とする(7)に記載の有機半導体組成物。

10 (12) 前記位置規則的3-アルキルチオフェンと5位の結合基を介して結合した第1の微粒子は、第1の溶媒に分散され、前記位置規則的3-アルキルチオフェンと2位の結合基を介して結合した第2の微粒子は、第2の溶媒に分散され、両分散物は、混合されていることを特徴とする(11)に記載の有機半導体組成物。

(13) 前記 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリポルフィリン誘導体であることを特徴とする(5)に記載の有機半導体組成物。

(14) 前記ポリポルフィリン誘導体が、ポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)であることを特徴とする(13)に記載の有機半導体組成物。

(15) 半導体素子が、有機半導体層およびこれに接する2つ以上の電極を有する光センサであるかまたは支持体上のゲート電極と、該支持体上のゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層上の有機半導体層と、該有機半導体層に接触するソース電極及びドレイン電極とからなる有機薄膜トランジスタであって、前記有機半導体層が、
20 微粒子と有機半導体化合物を含有し且つ該微粒子と該有機半導体化合物が結合している有機半導体組成物を含むことを特徴とする半導体素子。

(16) 前記微粒子が金属微粒子であることを特徴とする(15)に記載の半導体素子。

(17) 前記微粒子と有機半導体化合物がスルフィド基、ジスルフィド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、または燐酸基を介して結合していることを特徴とする(14)または(15)に記載の有機半導体組成物。

(18) 前記微粒子と有機半導体化合物がスルフィド基を介して結合していることを特徴とする(17)に記載の半導体素子。

(19) 前記有機半導体化合物が、 π 共役系ポリマー又はオリゴマーであることを特徴とする(15)から(18)のいずれか1項に記載の半導体素子。

(20) 前記 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリチオフェン誘導体であることを特徴とする(19)に記載の半導体素子。

(21) 前記ポリチオフェン誘導体が、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)であることを特徴とする(20)に記載の半導体素子。

(22) 前記ポリ(3-アルキルチオフェン)のアルキル基が、炭素原子数4から15のアルキル基であることを特徴とする(21)に記載の半導体素子。

(23) 前記結合した微粒子と位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)は、溶媒に分散されていることを特徴とする(21)に記載の半導体素子。

(24) 前記溶媒が、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)が溶解可能な溶媒であることを特徴とする(23)に記載の半導体素子。

(25) 前記結合した微粒子と位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)は、5位に結合基を有する位置規則的3-アルキルチオフェンと該5位の結合基を介して結合した第1の微粒子と2位に結合基を有する位置規則的3-アルキルチオ

フェンと該 2 位の結合基を介して結合した第 2 の微粒子の混合物であることを特徴とする (2 1) に記載の半導体素子。

(2 6) 前記位置規則的 3-アルキルチオフェンと 5 位の結合基を介して結合した第 1 の微粒子は、第 1 の溶媒に分散され、前記位置規則的 3-アルキルチオフェンと 2 位の結合基を介して結合した第 2 の微粒子は、第 2 の溶媒に分散され、両分散物は、混合されていることを特徴とする (2 5) に記載の半導体素子。

(2 7) 前記 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリポルフィリン誘導体であることを特徴とする (1 9) に記載の半導体素子。

(2 8) 前記ポリポルフィリン誘導体が、ポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)であることを特徴とする (2 7) に記載の半導体素子。

(2 9) 溶媒中に微粒子への結合基を有する有機半導体の単量体を、結合基を介して結合させた微粒子を分散した溶媒分散液を調製した後、該分散液中に有機半導体の二量体からなる溶液を添加して、微粒子表面に結合した該単量体と該二量体配位させることで、微粒子間に前記有機半導体単量体のポリマーを形成する有機半導体組成物の製造方法。

(3 0) 前記微粒子が金属微粒子であることを特徴とする (2 9) に記載の有機半導体組成物の製造方法。

(3 1) 前記微粒子と有機半導体単量体がスルフィド基、ジスルフィド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、またはリン酸基から選択される結合基を介して結合していることを特徴とする (2 9) または (3 0) に記載の有機半導体組成物の製造方法。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に用いられるポリ（3-アルキルチオフェン）の構造を模式的に示した図である。

第2図は、本発明の有機薄膜トランジスタの一例を示す概略図である。

第3図は、本発明の有機薄膜トランジスタの別の例を示す概略図である。

5 第4図は、本発明の有機薄膜トランジスタのさらに別の例を示す概略図である。

第5図は、評価のための測定回路の一例を表す図である。

第6図は、本発明の光センサの一例を示す概略図である。

第7図は、本発明の光センサの別の一例を示す概略図である。

10 第8図は、粒子間に自己組織的に形成されたポリ（ポルフィリン）の構造を示す概略図である。

第9図は、有機半導体化合物分子の両端で二つの金属微粒子と結合した構成を有するトランジスタを示す概略図である。

第10図は、評価のための測定回路の別の一例を表す図である。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の有機半導体組成物は、微粒子に結合した有機半導体化合物を含有することを特徴とする。

20 有機半導体化合物としては公知のものを適用できるが、 π 共役系ポリマー又はオリゴマーであることが好ましい。その中でも特にポリチオフェン誘導体であることが好ましい。又、ポリチオフェン誘導体としては、位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）構造を含む誘導体（以下、単に、位置規則的ポリ（3-アルキルチオフェン）誘導体という）であることがさらに好ましい。より好ましくは、位置規則

的ポリ（３－アルキルチオフェン）誘導体のアルキル基が、炭素原子数４から１５のアルキル基である。

微粒子としては、金属微粒子であることが好ましい。また、微粒子と有機半導体化合物は、好ましくは、スルフィド基、ジスルフィド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、または燐酸基を介して結合しており、
5 より好ましくは、スルフィド基を介して結合している。

本発明の有機半導体組成物は、前記結合した微粒子と有機半導体化合物が、溶媒に分散されていることが好ましい。本発明の有機半導体組成物の分散液から有機半導体層を形成する時、分散液のキャスト過程で、微粒子が自己組織的に配列構造、
10 好ましくは細密充填（ヘキサゴナルパッキング）構造を形成することで、結果的に有機半導体化合物が自己組織的に配列構造を形成するため、配向膜を用いずにキャリア移動度を更に高めることができる。本発明の有機半導体組成物は、前記結合した微粒子と位置規則的ポリ（３－アルキルチオフェン）が、溶媒に分散されていることが更に好ましい。また、前記溶媒が、位置規則的ポリ（３－アルキルチオフェン）が溶解可能な溶媒であることが好ましい。
15

本発明の好ましい有機半導体組成物は、前記結合した微粒子と位置規則的ポリ（３－アルキルチオフェン）は、５位に結合基を有する位置規則的３－アルキルチオフェンと５位で結合した第１の微粒子と２位に結合基を有する位置規則的３－アルキルチオフェンと２位で結合した第２の微粒子の混合物であることが好ましく、
20 該有機半導体組成物は、前記５位に結合基を有する位置規則的３－アルキルチオフェンと５位で結合した第１の微粒子は、第１の溶媒に分散され、前記２位に結合基を有する位置規則的３－アルキルチオフェンと２位で結合した第２の微粒子は、第２の溶媒に分散され、前記両分散物を混合することによって得られる。

本発明の半導体素子は、本発明の有機半導体組成物を含む有機半導体層及びこれに接する2つ以上の電極を有してなる。本発明の半導体素子は、光センサーとして用いられることが、好ましい。

5 本発明の半導体素子は、上記本発明の有機半導体組成物を含む有機半導体層及びこれに接する2つ以上の電極を有してなる。

本発明の有機薄膜トランジスタは、支持体上のゲート電極と、該支持体上のゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層上の半導体チャネルと、該半導体チャネルに接触するソース電極及びドレイン電極とからなる有機薄膜トランジスタにおいて、前記半導体チャネルが上記本発明の有機半導体組成物を含む。

10 次に、本発明に用いられる有機半導体化合物について説明する。

<有機半導体化合物>

本発明において有機半導体化合物としては、以下に記載の公知の π 共役系ポリマーないしはオリゴマーが適用できる。例えば、ポリピロール、ポリ(N-置換ピロール)、ポリ(3-置換ピロール)、ポリ(3, 4-二置換ピロール)などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ(3-置換チオフェン)、ポリ(3, 4-二置換チオフェン)、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリポルフィリン、ポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)等のポリポルフィリン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリチェニレンビニレンなどのポリチェニレンビニレン類、ポリ(p-フェニレンビニレン)などのポリ(p-フェニレンビニレン)類、ポリアニリン、ポリ(N-置換アニリン)、ポリ(3-置換アニリン)、ポリ(2, 3-置換アニリン)などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、

15
20

ポリ（N-置換カルバゾール）などのポリカルバゾール類、ポリセレノフェンなどのポリセレノフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ（p-フェニレン）などのポリ（p-フェニレン）類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ナフタセン、ペンタセン、
5 ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体（トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6，15-キノンなど）、
10 ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィドなどのポリマーや特開平11-195790に記載された多環縮合体などを用いることができる。

又、これらのポリマーと同じ繰返し単位を有する例えば、チオフェン6量体である α -セクシチオフェン α ， ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α ， ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α ， ω -ビス（3-ブトキシプロピル）- α -セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適に用いることができる。さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1，4，5，8-テトラカルボン酸ジイミド、N，N'-ビス（4-トリフルオロメチルベンジル）ナ
15 フタレン1，4，5，8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N，N'-ビス（1H，1H-ペルフルオロオクチル）、N，N'-ビス（1H，1H-ペルフルオロブチル）及びN，N'-ジオクチルナフタレン1，4，5，8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン2，3，6，7テトラカルボン酸ジイミドなどのナフ

タレントトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン2, 3, 6, 7-тетトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンтетトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環тетトラカルボン酸ジイミド類、C60、C70、C76、C78、C84等のフラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などがあげられる。その他の有機半導体材料としては、тетラチアフルバレン(TTF)-тетラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレントетラチアフルバレン(BEDTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの σ 共役系ポリマーや特開2000-260999に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

前記 π 共役系材料のうちでも、チオフェン、ビニレン、チェニレンビニレン、フェニレンビニレン、p-フェニレン、これらの置換体又はこれらの2種以上を繰返し単位とし、かつ該繰返し単位の数 n が2~15であるオリゴマーもしくは該繰返し単位の数 n が20以上であるポリマー、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。又、繰返し単位のうち少なくとも1箇所に、例えばC4-C15のアルキル基などの置換基を付加し、立体的な規則構造を形成させた材料が好ましい。アルキル基などの置換基の付加は、有機半導体材料の有機溶媒への溶解性を高め、さらに規則構造の形成により、有機半導体層を形成したときのポリマーの高次構造に規則性を与えることができる。

上記有機半導体化合物の中で、好ましいものは、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)である。3-アルキルチオフェンモノマーの位置規則的ホモポリマーでは、与えられたチオフェン部分のアルキル基(R基)の配向は、ポリマー鎖上で隣接するチオフェン部分に関して規則的である。すなわち、ポリマーバックボーン

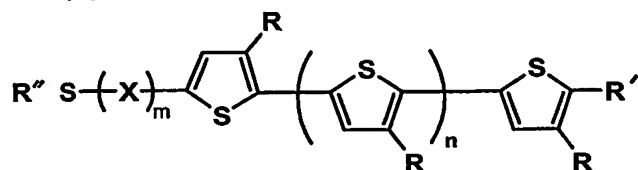
において与えられた2つの隣接するチオフェン部分に対して、ただ1個のアルキル基がこれらの2つのチオフェン部分の間の空間に配向するように、チオフェン部分のアルキル基は配置される。ポリマー中のほとんどのチオフェン部分はこの「規則的」配向のアルキル基を有する。しかし、少なくとも95パーセントのチオフェン部分がこのような配向のアルキル基を有するような位置規則的3-アルキルチオフェンポリマー（またはオリゴマーまたはそれらの誘導体）であれば適当であると考えられる。

アルキル基（R）としては炭素原子数は4から15以下のアルキル基であり、4未満では有機溶媒への溶解性が低下し、15を超えると規則構造が乱れる傾向がある。又、チオフェン環の繰り返し単位数は2から50、好ましくは4から15である。さらにチオフェン環の繰り返し単位数が異なるものを混合し、例えば4から6程度の位置規則的3-アルキルチオフェンポリマーと7から15程度の位置規則的3-アルキルチオフェンポリマーを併用することが好ましい。

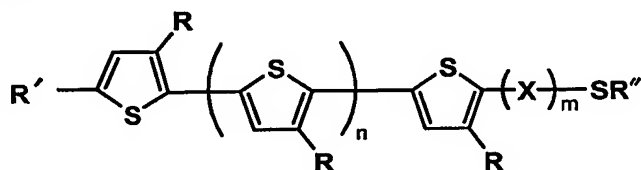
本発明に用いられる有機半導体化合物は、微粒子に結合性を有する任意の結合基を分子の末端の少なくとも一箇所に有する。微粒子に結合性を有する任意の置換基の例として、スルフィド基、ジスルフィド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、リン酸基が挙げられ、スルフィド基、好ましい。例えば、金、銀、白金などの金属微粒子に結合させる場合、チオール基、メチルチオ基（ $-\text{SCH}_3$ ）、メルカプトチオ基（ $-\text{S}-\text{SH}$ ）、メチルメルカプトチオ基（ $-\text{S}-\text{SCH}_3$ ）、アセチルチオ基（ $-\text{S}-\text{Ac}$ ）などを末端に有している有機半導体化合物を用いて、それらを元にしたスルフィド結合により金属微粒子表面に結合させる。又は、ジスルフィド結合を介して結合する分子の二量体あるいは多量体から金属粒子に結合させてもよい。

本発明に使用される有機半導体化合物は、位置規則的ポリ（３－アルキルチオフエン）と微粒子が結合したものが、好ましく、位置規則的ポリ（３－アルキルチオフエン）としては、下記一般式（１）で表される末端のチオフエン単位の５位に微粒子と結合する基を有するポリ（３－アルキルチオフエン）と一般式（２）で表される末端のチオフエン単位の２位に微粒子と結合する基を有するポリ（３－アルキルチオフエン）の併用が好ましい。

一般式(1)



一般式(2)



- 10 Rは置換又は非置換の炭素原子数4～15のアルキル基またはアルコキシアルキル基を表し、R'は水素原子又は任意の置換基を表し、任意の置換基としては、好ましくは置換又は非置換のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。
- R''は、水素原子、メチル基、アセチル基、メルカプト基、またはメチルメルカプト基を表す。又、nは2～50の整数を表す。xは、2価の連結基、好ましくは、
- 15 アルキレン基またはアリーレン基、さらに好ましくは、メチレン、エチレンまたはプロピレンを表す。mは、0または1である。

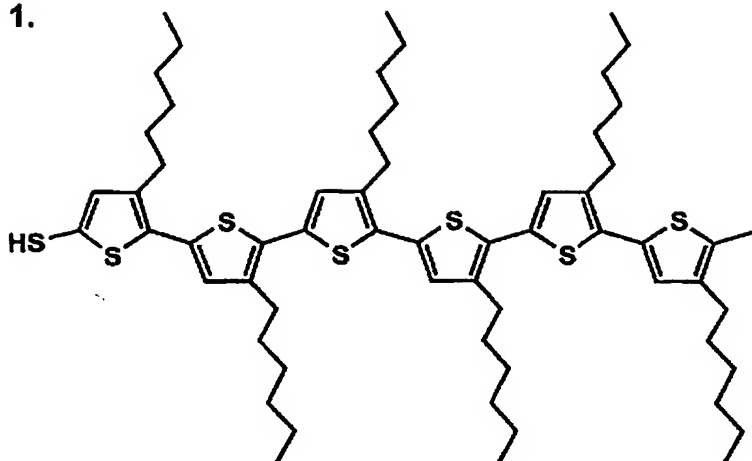
一般式（１）で表されるポリ（３－アルキルチオフエン）を模式的に図1（a）

のように表すと、一般式(2)で表されるポリ(3-アルキルチオフェン)は図1(b)のように表すことができる。したがって、一般式(1)及び(2)で表されるポリ(3-アルキルチオフェン)を併用した場合の本発明の有機半導体組成物は、図1(c)のような構造になると考えられる。

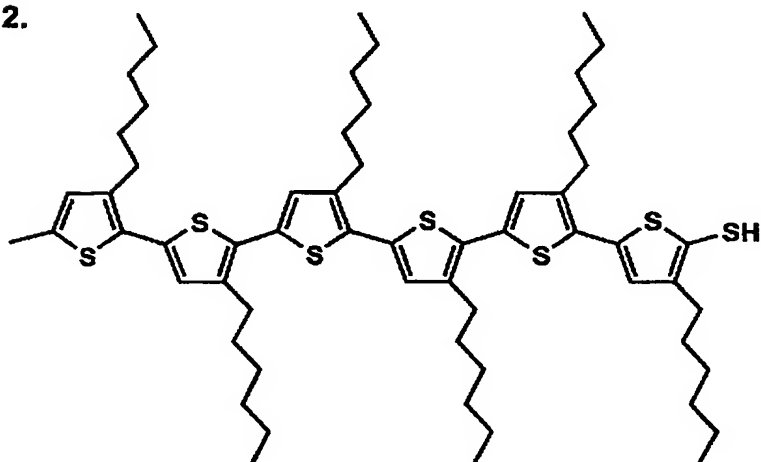
- 5 図1(a)、(b)、(c)において、符号1はチオフェン核からなる π 共役平面を、符号2はRのアルキル部分を、符号3はSHに代表される微粒子に結合する部分を、符号4は金に代表される微粒子部分を、それぞれ表す。

以下に、ポリ(3-アルキルチオフェン)の代表的な例示化合物を列挙するがこれらに限定されるものではない。

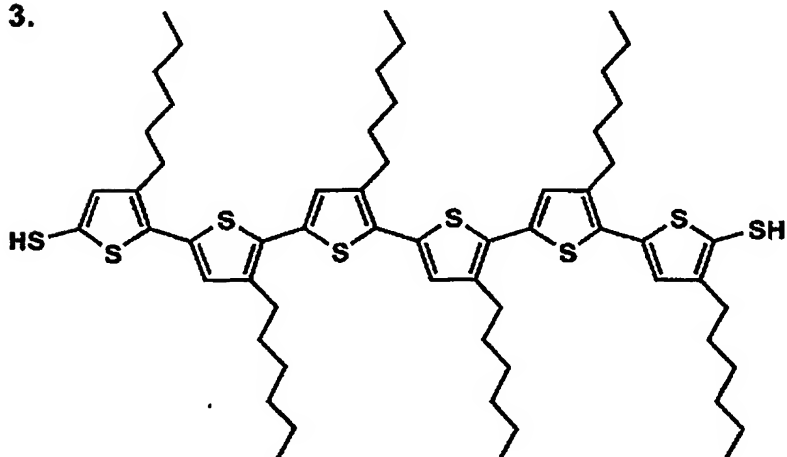
1.



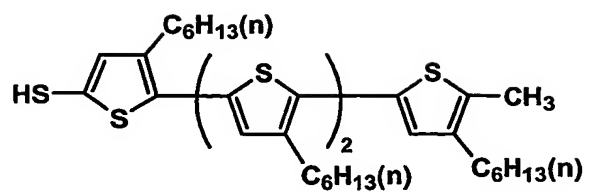
2.



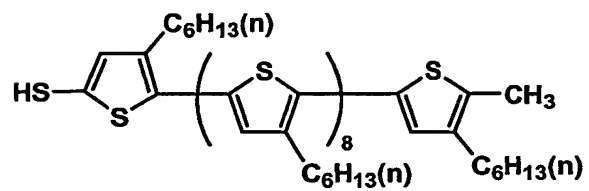
3.



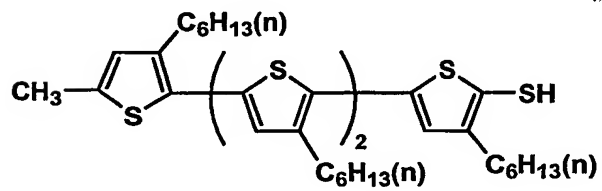
4.



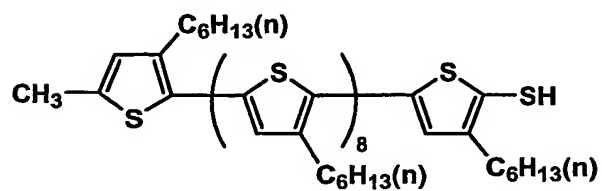
5.

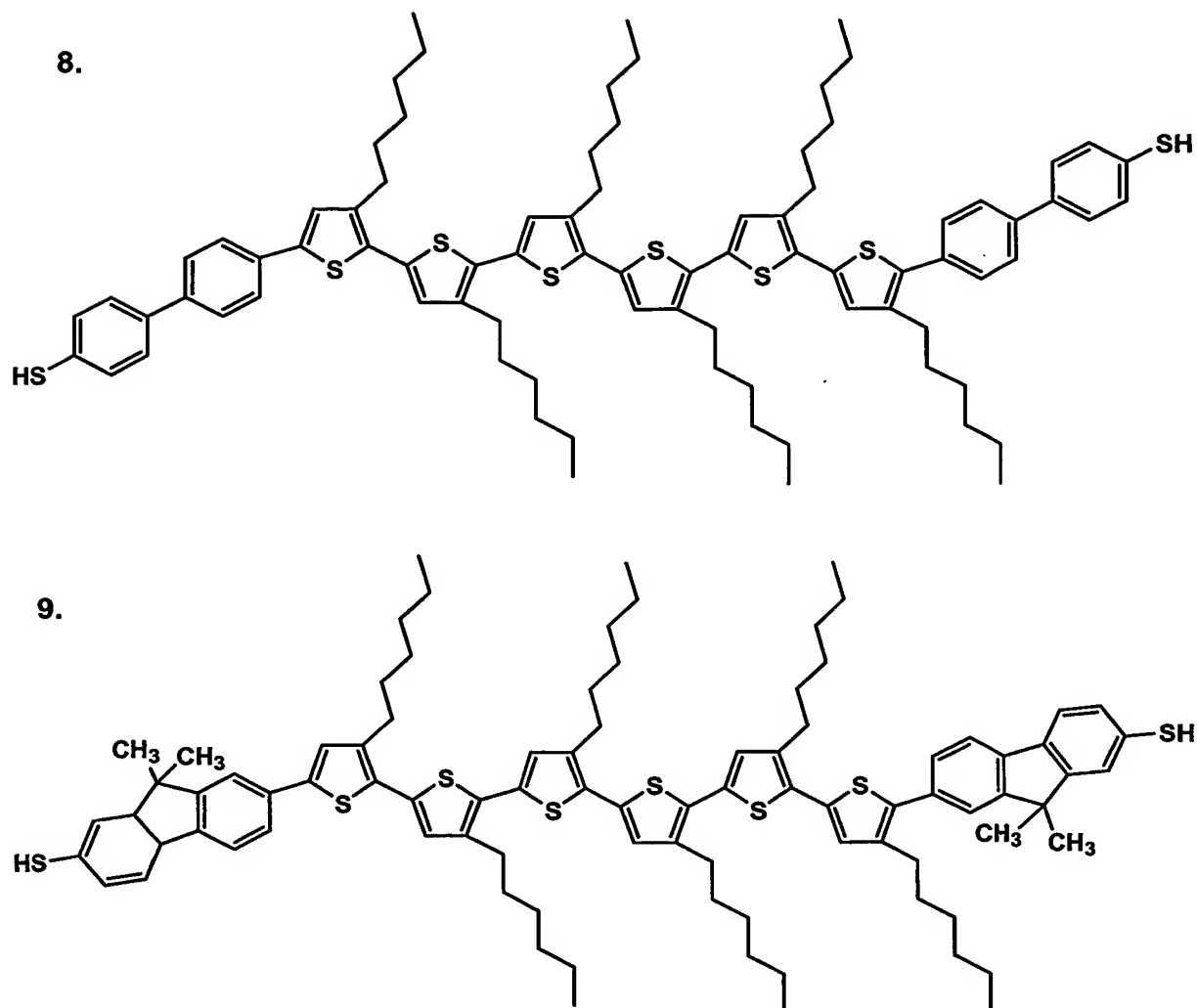


6.



7.



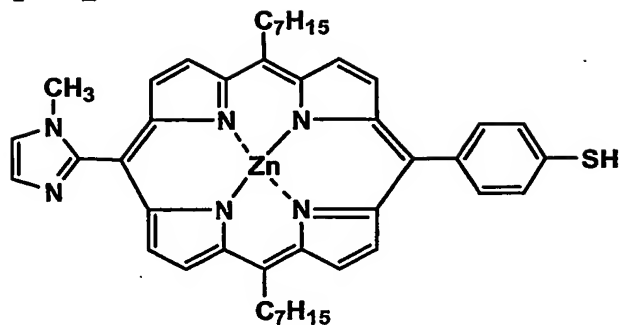


- 5 本発明の半導体組成物を製造する方法としては、例えば、前述の微粒子への結合基を有する有機半導体の単量体を、結合基を介して結合させた微粒子の溶媒分散液を調製した後、前記有機半導体の二量体からなる溶液を添加して、微粒子表面に結合した前記単量体と配位させることで、粒子間に前記有機半導体の単量体のポリマーを形成する方法を用いる。
- 10 本発明の別の好ましい有機半導体化合物として、特開 2001-253883、特開 2001-213883、特開 2001-81091 などに開示されたポルフ

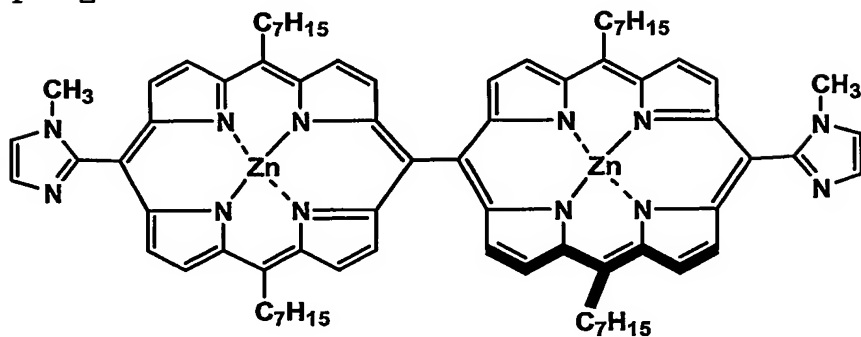
ィリン誘導体が挙げられ、好ましくは特開 2 0 0 1 - 2 5 3 8 8 3 に示されるイミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)である。

本発明において、微粒子に結合したポリ(ポルフィリン)を得るためには、例えば、
5 前述の微粒子への結合基を有するイミダゾリルポルフィリン単量体(例えば下記化合物 P - 1)を、結合基を介して結合させた微粒子の溶媒分散液を調製した後、イミダゾリルポルフィリン二量体(例えば下記化合物 P - 2)からなるポリポルフィリン溶液を添加して、微粒子表面に結合したイミダゾリルポルフィリン単量体と配位させることで、粒子間にポリポルフィリンを形成する方法を用いる。あるいは、
10 最初に、微粒子への結合基を有するイミダゾリルポルフィリン単量体(例えば下記化合物 P - 1)を、あらかじめイミダゾリルポルフィリン二量体(例えば下記化合物 P - 2)からなるポリポルフィリンの両末端に結合させたポリポルフィリンの溶液を調整し、微粒子に結合させる方法でもよい。上記によって、粒子間に自己組織的に形成されたポリ(ポルフィリン)が一次元の導電路を形成する。この自己組織的に形成された構造を図 8 に示す。図 8 において、 R_1 は、アルキル(例えば、メチル、エチル、プロピル)またはアリール(例えば、フェニル、ナフチル)、Mは、Zn、Ga、Fe、またはCo、Xは、アリーレン(例えば、フェニレン)またはアルキレン(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン)を表す。これらのポリ(ポルフィリン)の合成法及び配位の制御に関する詳細は、特開 2 0 0 1 - 2 5 3 8 8
15 3、特開 2 0 0 1 - 2 1 3 8 8 3 に開示されている。
20

P-1

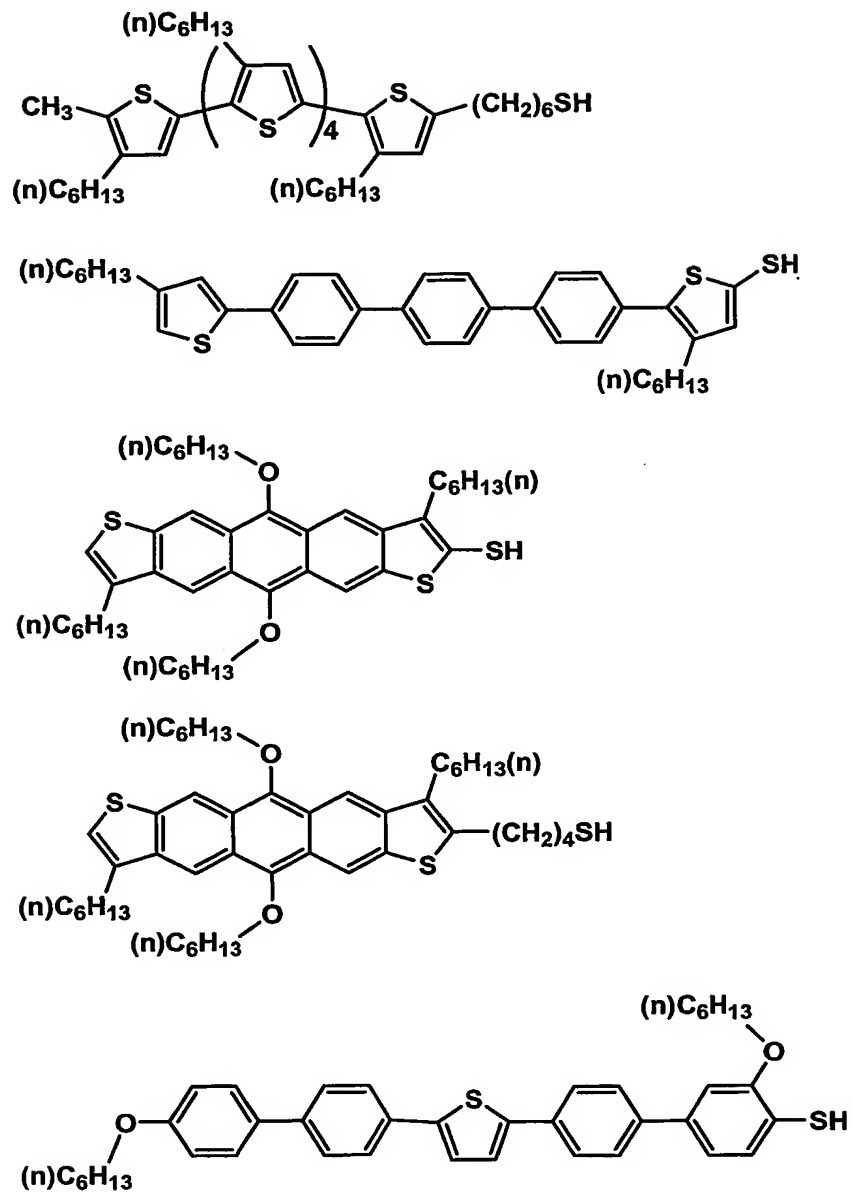


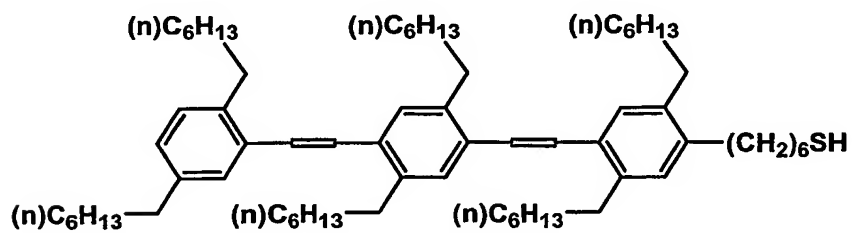
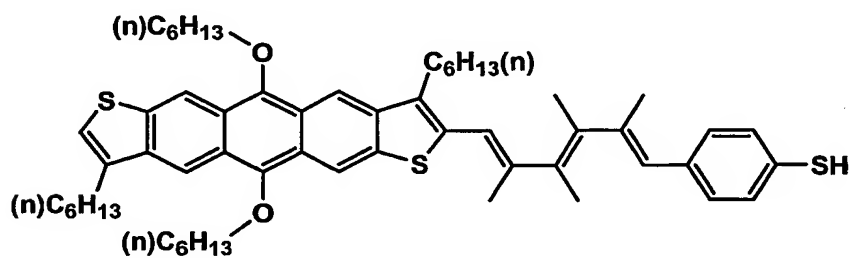
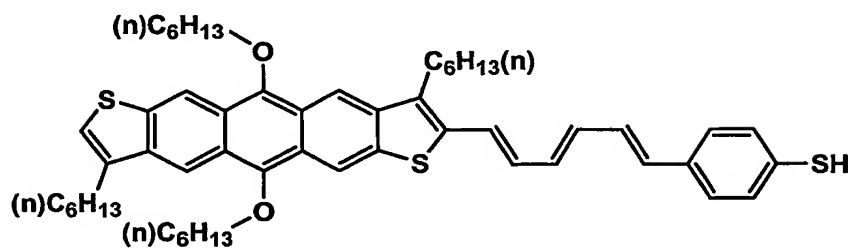
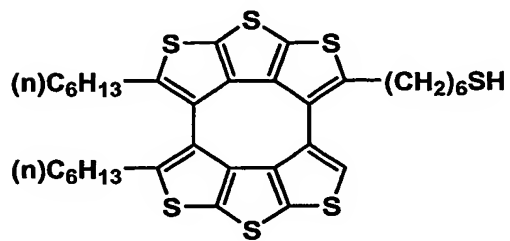
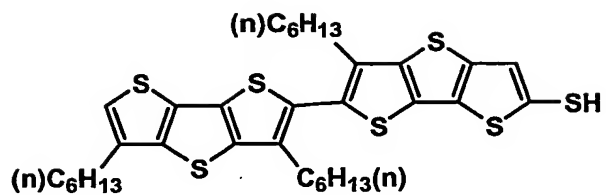
P-2

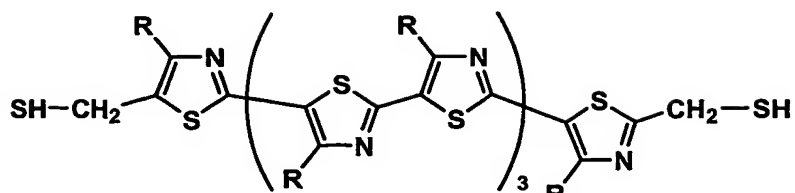


5

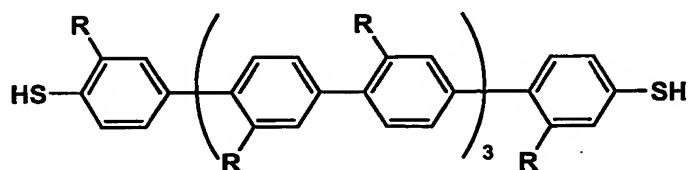
又、以下に、ポルフィリン誘導体（ポリポルフィリン誘導体）、ポリ（3-アルキルチオフェン）以外の有機半導体化合物の例示化合物を列挙する。



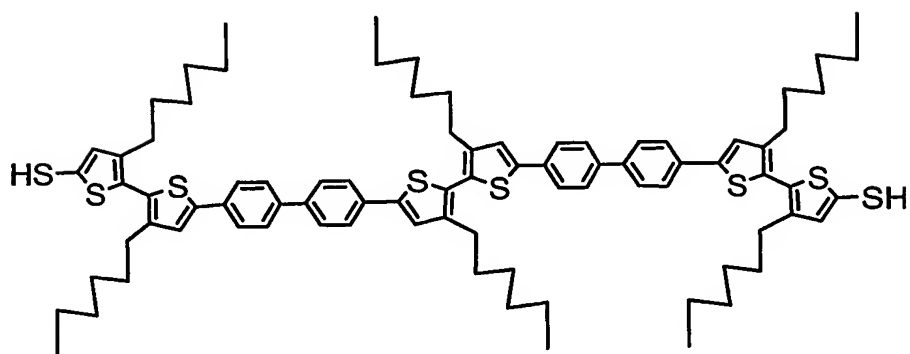
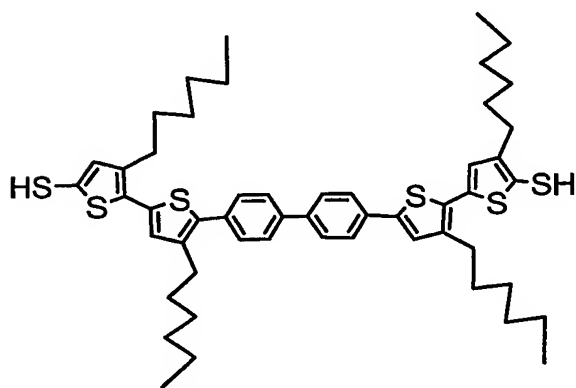




R=ヘキシルまたはオクチル



R=ヘキシルまたはオクチル



本発明の有機半導体化合物に微粒子と結合し得る基を導入する方法は公知の合成手法を適用できる。例えば、芳香環末端にSH基を出す方法としては、J. Org. Chem. ; EN; 60; 7; 1995; 2082-2091.、J. Amer. Chem. Soc. ; EN; 116; 26; 1994; 1
5 1985-11989.、Synthesis; EN; 9; 1983; 751-755.、J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; EN; 1987; 187-194. を参照することができる。

又、本発明に用いられる有機半導体化合物として、好ましいものの一つであるセクシチオフェンの合成法としては、Justus Liebigs Ann. Chem. ; 546; 1941; 180, 194. (ヨードチオフェンから
10 合成)、Mol. Cryst. Liq. Cryst. ; EN; 167; 1989; 227-232. (ジプロモピチオフェンとピチオフェンマグネシウムブロミドから合成)、J. Org. Chem. ; EN; 59; 16; 1994; 4630-4636. (ターチオフェンのホモカップリングによる、タリウム触媒を用いる)、Heterocycles; EN; 26; 7; 198
15 7; 1793-1796. (プロモターチオフェンのNiCl₂触媒によるホモカップリング)等を参照することができる。

末端SでAu接続して、アルキレン基をはさんで π 電子系というパターンにおける「アルキレン末端SH」の作り方には、J. Amer. Chem. Soc. ; 7
20 0; 1948; 2439. (イソチオ尿素の還元)、Chem. Ber. ; GE; 93; 1960; 2604-2612. (末端ハロゲン化アルキルにチオ尿素を作用させた反応)、Tetrahedron Lett. ; EN; 35; 12; 1994; 1837-1840. (末端のC=C 2重結合にトリ

フェニルシランチオールを作用させたラジカル反応により 2 重結合に付加) を参照することができる。

次に、本発明に用いられる微粒子について説明する。

<微粒子>

- 5 微粒子としては、金属、無機酸化物、無機窒化物、ポリマー等の微粒子が用いられるが、好ましくは金属微粒子である。本発明の金属微粒子の金属としては、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、タンタル、インジウム、コバルト、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、亜鉛、等を用いることができる。特に、仕事関数
10 が 4.5 eV 以上の白金、金、銀、銅、コバルト、クロム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、モリブデン、タングステンが好ましい。

- このような金属微粒子の製造方法として、ガス中蒸発法、スパッタリング法、金属蒸気合成法などの物理的生成法や、コロイド法、共沈法などの、液相で金属イオンを還元して金属微粒子を生成する化学的生成法があげられるが、好ましくは、特
15 開平 11-76800 号、特開平 11-80647 号、特開 2000-239853 などに示されたコロイド法、特開 2001-254185、特開 2001-53028、特開 2001-35814、特開 2001-35255、特開 2000-124157、特開 2000-123634 などに記載されたガス中蒸発法である。

- 無機酸化物微粒子としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微
20 粒子があげられる。又、このような無機酸化物はゾルであってもよい。

微粒子の大きさは任意であるが、0.1 nm~1 μ m 好ましくは、1~100 nm である。半導体材料として良好に機能させるには、表面が平滑であることが好ましい。ここでいう微粒子の大きさとは、球状の微粒子の場合は、その直径であり、

球状以外の形状の微粒子の場合は、その投影像と同面積の円像の直径である。

本発明においては、半導体チャネルは金属微粒子に結合した有機半導体化合物を含むが、金属微粒子の含有量は使用する金属によっても異なるが、概ね、有機半導体化合物100質量部に対して30～5000質量部である。

- 5 次に、本発明に使用される有機半導体層、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極等の電極、ゲート絶縁層、支持体、及びこれらを使用する有機半導体素子及び有機薄膜トランジスタについて説明する。

〈有機半導体層〉

本発明において、有機半導体層は、上記有機半導体組成物が用いて形成される。

- 10 本発明においては、該有機半導体層は、ドーピング処理を施してもよい。ドーピングとは電子授与性分子（アクセプター）又は電子供与性分子（ドナー）をドーパントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーパントを含有する薄膜である。

- ドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。このアクセプターとして Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF などのハロゲン、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBR_3 、 SO_3 などのルイス酸、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 FSO_3H 、 ClSO_3H 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ などのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、 FeCl_3 、 FeOCl 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 NbF_5 、 NbCl_5 、 TaCl_5 、 MoCl_5 、 WF_5 、 WCl_6 、 UF_6 、 LnCl_3 （ $\text{Ln}=\text{La}$ 、 Ce 、 Nd 、 Pr 、などのランタノイドと Y ）などの遷移金属化合物、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_5^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどをあげることができる。又ドナーとしては、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs など

のアルカリ金属、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Ybなどの希土類金属、アンモニウムイオン、 R_4P^+ 、 R_4As^+ 、 R_3S^+ 、アセチルコリンなどをあげることができる。これらのドーパントのドーピングの方法として予め有機半導体の薄膜

5 を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、固体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげる

10 ことができる。

又、液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体化合物とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。例えば、真空蒸着法を用いる場合、有機半導体化合物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入

15 することができる。又スパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体化合物とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよび例えば刊行物（工業材料、34巻、第4号、55頁、1986年）に示されたイオン注入法等の物理的ドーピングの何れも

20 使用可能である。

有機半導体層の形成法としては、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法等塗布方法があげられる。有機半導体層の形成に用いられる塗布液は、本

発明の有機半導体組成物を有機溶媒中に分散された分散液である。分散に用いられる有機溶媒の種類は、炭化水素系、アルコール系、エーテル系、エステル系、ケトン系、グリコールエーテル系など広範囲の有機溶媒から、有機半導体化合物に応じて適宜選択されるが、THF、アセトン、MEK、シクロヘキサノン、キシレン、トルエン、ヘキサン、トリデカン、 α -テルピネオール、メチレンクロライド、クロロホルムなどが好適に用いられる。又、上記分散液を、インクジェット方式により飛翔させて形成することもできる。この方式によれば、後記する図2のようなソース電極Sとドレイン電極D間の狭い溝状に効率よく活性半導体層cを、エネルギーロスが少なく形成することができる。

- 10 半導体層の膜厚は、好ましくは5 nmから1 μ m, より好ましくは10 nmから100 nmの範囲内である。

<電極>

本発明の半導体素子を有機薄膜トランジスタとして利用する場合、電極としてはゲート電極、ソース電極、ドレイン電極が必要である。ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極としては、有機薄膜トランジスタとして公知の素材を適用できる。具体的には、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドープ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネ

15
20

シウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム混合物、リチウム／アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。ソース電極、ドレイン電極は、上にあげた中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

又、本発明の半導体素子を光センサとして用いる場合は少なくとも二つの電極が必要である。光センサ用の電極としては、上記ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極において述べた素材を用いることができる。

電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

又、TF Tシート作製の場合は、信号線、走査線、表示電極を設けるが、上記素材、形成方法が適用できる。

<ゲート絶縁層>

本発明の半導体素子を有機薄膜トランジスタとして利用する場合、ゲート絶縁層を設ける。ゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができる。特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウム、ストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどがあげられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの無機窒化物も好適に用いることができる。

上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスがあげられ、材料に応じて使用できる。ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。また、酸化アルミニウム、酸化タンタルなどについては公知の陽極酸化法により形成することができる。これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法と陽極酸化法である。

大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法については以下のように説明される。上記大気圧下でのプラズマ製膜処理とは、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理を指し、その方法については特開平11-133205号、特開2000-1853
5 62、特開平11-61406号、特開2000-147209、同2000-121804等に記載されている。これによって高機能性の薄膜を生産性高く形成することができる。

又、有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン、ポリマー体、エラストマー
10 体を含むホスファゼン化合物、等を用いることもできる。

有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。又、これら絶縁膜の膜
15 厚としては、一般に50nm～3μm、好ましくは100nm～1μmである。

〈支持体〉

支持体は、ガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えば、プラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート、セルローストリ
20 アセテート、セルロースアセテートプロピオネート等かのフィルムがあげられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比

べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

なお、有機半導体層や、ゲート絶縁層などがポリマー皮膜となり、それ自身が支持体の機能も兼ねる、いわゆる自己支持性皮膜となる場合には、支持体は必須のもの

5 のではない。

〈保護膜等〉

本発明の半導体素子を大気中の酸素、水分などによって寿命が低下するのを抑止するため、有機半導体層は、保護膜により保護されていることが好ましい。保護膜としては、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体などのガ
10 ズバリア性フィルムや、ゲート絶縁層の項に記載した無機物を用いることができる。
又、これらの保護膜は反射防止層等の機能膜としてもよい。

〈半導体素子の層構成〉

本発明の半導体素子が、有機薄膜トランジスタである層構成を図2、図3、及び
図4に示す。有機薄膜トランジスタは、ゲート電極と、ゲート絶縁層と、該ゲート
15 絶縁層に隣接する半導体層と、該半導体層に接触するソース電極及びドレイン電極
を有する。これらの図において、S、D、G、C、I_nはそれぞれ、ソース電極、
ドレイン電極、ゲート電極、有機半導体組成物を含む半導体層、ゲート絶縁層を表
す。各電極の作り方については前記したいずれの方法であってもよい。図2、図3、
図4における有機半導体組成物を含む半導体層は、前記したインクジェット方式ま
20 たは塗布方式が好ましい。

〈光センサの層構成〉

本発明の半導体素子が、光センサである層構成を図6及び図7に示す。6a、6
b、7a、7bは電極であり、6c、7cは有機半導体組成物からなる光電変換層、

6 d、7 dは支持体である。図7は透明支持体上に電極7 bとしてITO（酸化インジウム錫）を設け透明電極としている。

本発明の有機半導体組成物を用いて、図9に示される構成のトランジスタを形成することができる。ゲート電極101上に形成されているゲート絶縁膜102の上
5 に有機半導体化合物分子104が少なくとも二つの結合基105（例えばチオール）を介して、二つの金属微粒子103（例えば金微粒子）と結合した構成を取り、各々の金属微粒子は各々ソース電極、ドレイン電極として、機能する。各々の微粒子からカーボンナノチューブやSPMの触針などを用いて導通させれば、トランジスタ特性を得ることができる。

10 【実施例】

実施例1

試料作製1：

塩化金酸の水溶液を攪拌させながら、ジメチルエタノールアミンを少量ずつ添加すると赤色を呈し、金の微粒子分散物が形成された。末端にチオールを有するヘキシルチオフェンの（例示化合物1）のクロロホルム溶液を添加し、攪拌した後、ク
15 ロロホルム相の分散物をよく精製し、本発明のクロロホルム分散物（分散物1）を得た。TEM観察により直径約20nmの金微粒子が良好に分散されていることを確認した。

試料作製2：

20 有機半導体化合物を両末端にチオールを有するセクシヘキシルチオフェン（例示化合物3）に変更した以外は試料作製1と同様に組成物を作製したところ、クロロホルム分散物（分散物2）を得た。

試料作製3：

試料作製 1 で作製したクロロホルム分散液（すなわち、有機半導体化合物としては例示化合物 1 のもの）と、試料作製 1 における例示化合物 1 を例示化合物 2 に代えて作製したクロロホルム分散液をそれぞれ質量で 1 : 1 の比率で混合して分散液を作製し、クロロホルム相の分散物をよく精製し、本発明の混合したクロロホルム分散物（分散物 3）を得た。

試料作製 4 :

塩化金酸の水溶液を攪拌させながら、ジメチルエタノールアミンを少量ずつ添加すると赤色を呈し、金の微粒子分散物が形成された。有機半導体化合物としては例示化合物 4 と例示化合物 5 の混合物（質量で 1 : 1）のメチレンクロライド溶液を添加し、攪拌した後、メチレンクロライド相の分散物をよく精製し、本発明のメチレンクロライド分散物を得た（分散物①）。同様にして、有機半導体化合物としては例示化合物 6 と例示化合物 7 の混合物（質量で 1 : 1）のメチレンクロライド分散物を得た（分散物②）。分散物①と分散物②を混合して（質量で 1 : 1）、混合分散物（分散物 4）を得た。

試料作製 5 :

試料作製 4 の塩化金酸の代わりに塩化白金酸を用いて試料作製 4 と同様にして混合分散物（分散物 5）を得た。

以上の分散物をガラス基板に塗布、乾燥したところ、ヘキサゴナルパッキング状の粒子分散層が形成された。これらの膜は、TOF 法により光電流が観測され、有機半導体として良好に機能する材料であることが確認された。又、暗電流はほとんど観測されず、導電率はいずれも $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以下であった。

実施例 2

150 μm 厚のポリイミドフィルム上に、200 Å の Au 薄膜を蒸着しフォトリ

ソグラフィ法によりそれぞれソース電極とドレイン電極を形成した。有機半導体組成物（分散物 1）を含む半導体層の長さは $20\ \mu\text{m}$ とした。このとき、有機半導体組成物を含む半導体層の厚さは約 $50\ \text{nm}$ であった。アンモニアガス雰囲気下に室温で 5 時間暴露した後、ソース電極、ドレイン電極、および有機半導体被膜の上に、

- 5 上述の大気圧プラズマ法により、厚さ $300\ \text{nm}$ の酸化ケイ素膜のゲート絶縁層を形成した。有機半導体被膜に対し密着性が良好で、緻密な膜が得られた。次に、市販の銀ペーストを用いて幅 $30\ \mu\text{m}$ のゲート電極を形成し、図 2 に示す層構成の有機薄膜トランジスタ（有機薄膜トランジスタ試料 1）を得た。

- 分散物 1 をそれぞれ分散物 2 ～ 5 に代えて、有機薄膜トランジスタ試料 1 と同様
10 にして、有機薄膜トランジスタ試料 2 ～ 5 を作製した。

- 有機薄膜トランジスタ試料 1 ～ 5 のそれぞれのトランジスタ特性を大気圧中で測定した。評価のための測定回路を図 5 に示す。図 5 において、S、D、G、C、
In、A、V、SW はそれぞれ、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、有機半
導体組成物を含む半導体層、ゲート絶縁層、電流計、可変バイアス、スイッチを表
15 す。いずれの有機薄膜トランジスタ試料も良好に動作し、p チャネルエンハンスメント型の FET 特性が得られた。が得られた。

実施例 3

- 比抵抗 $0.02\ \Omega \cdot \text{cm}$ の Si ウェハに厚さ $2000\ \text{\AA}$ の熱酸化膜を形成した後、超純水でよく洗浄した分散物 1 を、アプリケーターを用いて塗布し乾燥し、
20 キャスト膜（厚さ約 $70\ \text{nm}$ ）を形成した。この膜の表面に、マスクを用いて金を蒸着し、ソース、ドレイン電極を形成し、チャンネル幅 $W = 3\ \text{mm}$ 、チャンネル長 $L = 20\ \mu\text{m}$ の、図 4 の構成の有機薄膜トランジスタを作成した。

この有機薄膜トランジスタの静特性を図 10 に示す回路により評価したところ、

pチャネルエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示した。飽和領域におけるキャリア移動度は0.08であった。図10において、S、D、G、C、

I_n、A、V₁、V₂はそれぞれ、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極、有機半導体組成物を含む半導体層、ゲート絶縁層、電流計、ゲートバイアス、ソースド

5 レインバイアスを表す。

実施例4

分散物3を用いた以外は、実施例3と同様に有機薄膜トランジスタの作成、評価を行った。飽和領域におけるキャリア移動度は、0.11であった。

実施例5

- 10 塩化金酸の水溶液を攪拌させながら、ジメチルエタノールアミンを少量ずつ添加すると赤色を呈し、金の微粒子分散物が形成された。化合物p-1のポルフィリン化合物のメタノール溶液を添加し、攪拌した後、遠心分離法により微粒子を分離した。さらに、p-2からなるポリ（ポルフィリン）のクロロホルム溶液に、分離した微粒子を添加し、よく攪拌すると本発明の分散物を得た。この分散物を用いて実
- 15 施例3と同様に図4の構成の有機薄膜トランジスタを作成した。

この有機薄膜トランジスタの静特性を図Dに示す回路により評価したところ、pチャネルエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示した。飽和領域におけるキャリア移動度は0.05であった。

比較例

- 20 EDTAを用いたキレート法により、ZnおよびNiの含有量が10ppm以下になるよう良く精製した、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）のregioregular体（アルドリッチ社製）のクロロホルム溶液1を調製した。

比抵抗0.02Ω・cmのSiウェハーに厚さ2000Åの熱酸化膜を形成した

後、上記のクロロホルム溶液 1 を、アプリケーターを用いて塗布し乾燥し、キャスト膜(厚さ約 70 nm)を形成した。この膜の表面に、マスクを用いて金を蒸着し、ソース、ドレイン電極を形成し、チャンネル幅 $W = 3 \text{ mm}$ 、チャンネル長 $L = 20 \text{ } \mu\text{m}$ の、図 4 の構成の有機薄膜トランジスタを作成した。

- 5 この有機薄膜トランジスタの静特性を実施例 3 と同様に評価したところ、飽和領域におけるキャリア移動度は 0.007 であった。

産業上の利用可能性

- 10 本発明により、非常に簡単な方法により、配向膜などの配向処理が不要でかつ移動度の高い、塗膜化が可能となる有機半導体組成物、及びこのような有機半導体組成物を利用した有機薄膜トランジスタ及び光センサ等の半導体素子を得ることができた。

請求の範囲

1. 微粒子と有機半導体化合物を含有する有機半導体組成物において、該微粒子と該有機半導体化合物が結合していることを特徴とする有機半導体組成物。

5 2. 前記微粒子が金属微粒子であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の有機半導体組成物。

3. 前記微粒子と有機半導体化合物がスルフィド基、ジスルフィド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、または燐酸基を介して結合していることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体組成物。

10 4. 前記微粒子と有機半導体化合物がスルフィド基を介して結合していることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の有機半導体組成物。

5. 前記有機半導体化合物が、 π 共役系ポリマー又はオリゴマーであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体組成物。

15 6. 前記 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリチオフェン誘導体であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の有機半導体組成物。

7. 前記ポリチオフェン誘導体が、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の有機半導体組成物。

20 8. 前記ポリ(3-アルキルチオフェン)のアルキル基が、炭素原子数4から15のアルキル基であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の有機半導体組成物。

9. 前記結合した微粒子と位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)は、溶媒に分散されていることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の有機半導体組成物。

1 0. 前記溶媒が、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)が溶解可能な溶媒であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の有機半導体組成物。

1 1. 前記結合した微粒子と位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)は、5位に結合基を有する位置規則的3-アルキルチオフェンと該5位の結合基を介して結合した第1の微粒子と2位に結合基を有する位置規則的3-アルキルチオフェンと該2位の結合基を介して結合した第2の微粒子の混合物であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の有機半導体組成物。

1 2. 前記位置規則的3-アルキルチオフェンと5位の結合基を介して結合した第1の微粒子は、第1の溶媒に分散され、前記位置規則的3-アルキルチオフェンと2位の結合基を介して結合した第2の微粒子は、第2の溶媒に分散され、両分散物は、混合されていることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の有機半導体組成物。

1 3. 前記 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリポルフィリン誘導体であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の有機半導体組成物。

1 4. 前記ポリポルフィリン誘導体が、ポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の有機半導体組成物。

1 5. 半導体素子が、有機半導体層およびこれに接する2つ以上の電極を有する光センサであるかまたは支持体上のゲート電極と、該支持体上のゲート絶縁層と、該ゲート絶縁層上の有機半導体層と、該有機半導体層に接触するソース電極及びドレイン電極とからなる有機薄膜トランジスタであって、前記有機半導体層が、微粒子と有機半導体化合物を含有し且つ該微粒子と該有機半導体化合物が結合している有機半導体組成物を含むことを特徴とする半導体素子。

1 6. 前記微粒子が金属微粒子であることを特徴とする請求の範囲第15項

に記載の半導体素子。

17. 前記微粒子と有機半導体化合物がスルフィド基、ジスルフィド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、またはリン酸基を介して結合していることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の有機半導体組成

5 物。

18. 前記微粒子と有機半導体化合物がスルフィド基を介して結合していることを特徴とする請求の範囲第17項に記載の半導体素子。

19. 前記有機半導体化合物が、 π 共役系ポリマー又はオリゴマーであることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の半導体素子。

10 20. 前記 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリチオフェン誘導体であることを特徴とする請求の範囲第19項に記載の半導体素子。

21. 前記ポリチオフェン誘導体が、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)であることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の半導体素子。

15 22. 前記ポリ(3-アルキルチオフェン)のアルキル基が、炭素原子数4から15のアルキル基であることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の半導体素子。

23. 前記結合した微粒子と位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)は、溶媒に分散されていることを特徴とする請求の範囲第21項に記載の半導体素子。

20 24. 前記溶媒が、位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)が溶解可能な溶媒であることを特徴とする請求の範囲23記載の半導体素子。

25. 前記結合した微粒子と位置規則的ポリ(3-アルキルチオフェン)は、5位に結合基を有する位置規則的3-アルキルチオフェンと該5位の結合基を介して結合した第1の微粒子と2位に結合基を有する位置規則的3-アルキルチオ

フェンと該 2 位の結合基を介して結合した第 2 の微粒子の混合物であることを特徴とする請求の範囲第 2 1 項に記載の半導体素子。

2 6. 前記位置規則的 3-アルキルチオフェンと 5 位の結合基を介して結合した第 1 の微粒子は、第 1 の溶媒に分散され、前記位置規則的 3-アルキルチオフェンと 2 位の結合基を介して結合した第 2 の微粒子は、第 2 の溶媒に分散され、両分散物は、混合されていることを特徴とする請求の範囲第 2 5 項に記載の半導体素子。

2 7. 前記 π 共役系ポリマー又はオリゴマーが、ポリポルフィリン誘導体であることを特徴とする請求の範囲第 1 9 項に記載の半導体素子。

2 8. 前記ポリポルフィリン誘導体が、ポリ（イミダゾリルポルフィリン金属錯体）であることを特徴とする請求の範囲第 2 7 項に記載の半導体素子。

2 9. 溶媒中に微粒子への結合基を有する有機半導体の単量体を、結合基を介して結合させた微粒子を分散した溶媒分散液を調製した後、該分散液中に有機半導体の二量体からなる溶液を添加して、微粒子表面に結合した該単量体と該二量体配位させることで、微粒子間に前記有機半導体単量体のポリマーを形成する有機半導体組成物の製造方法。

3 0. 前記微粒子が金属微粒子であることを特徴とする請求の範囲第 2 9 項に記載の有機半導体組成物の製造方法。

3 1. 前記微粒子と有機半導体単量体がスルフィド基、ジスルフィド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、または燐酸基から選択される結合基を介して結合していることを特徴とする請求の範囲第 2 9 項に記載の有機半導体組成物の製造方法。

図 1 (a)

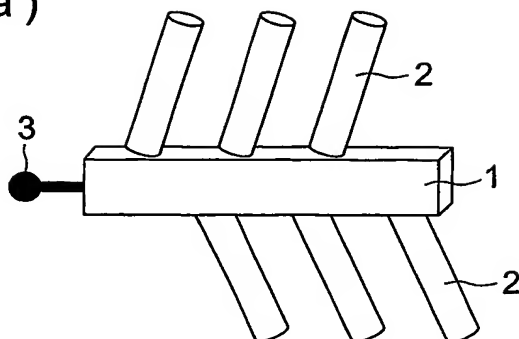


図 1 (b)

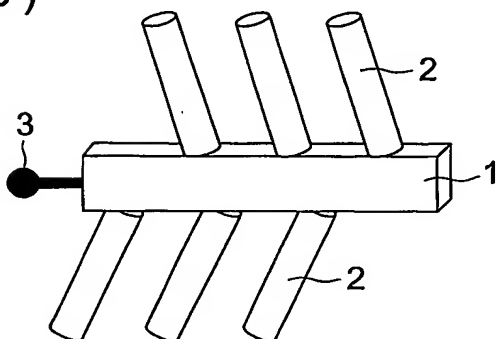


図 1 (c)

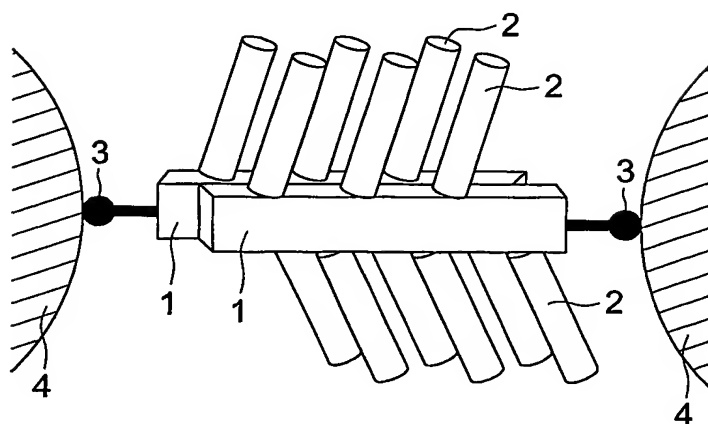


図 2

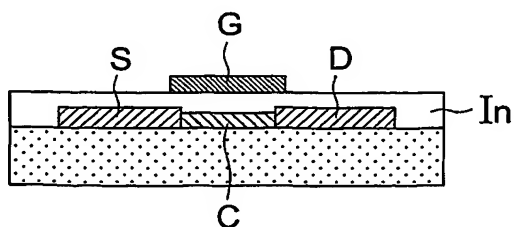


図 3

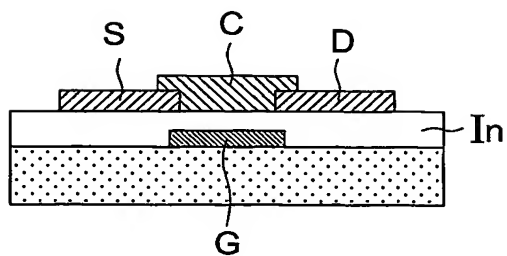


図 4

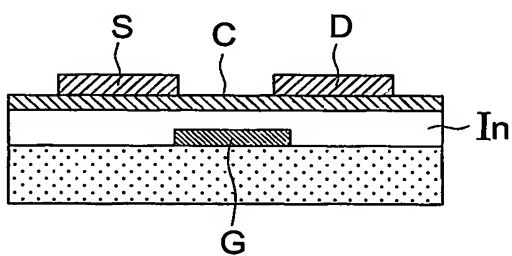


図 5

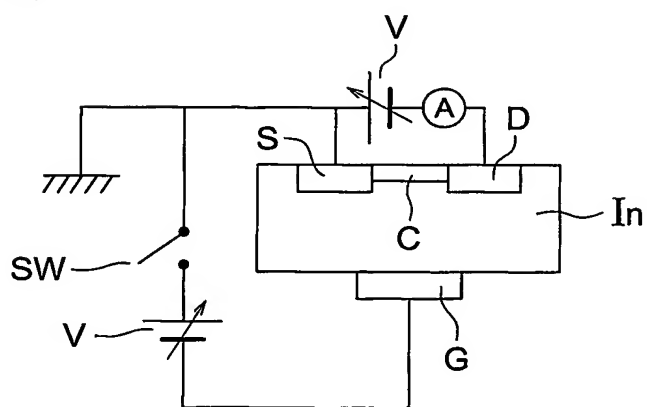


図 6

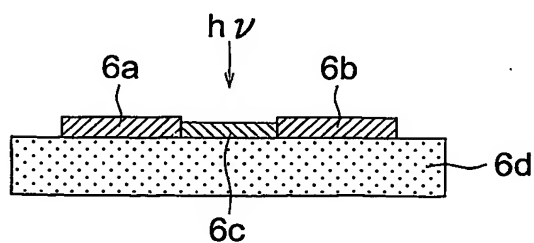


図 7

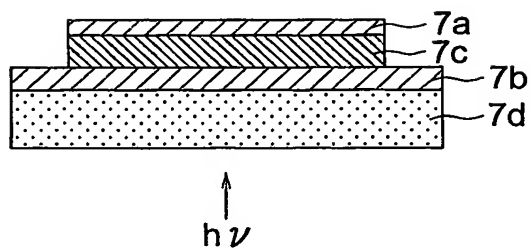


図 8

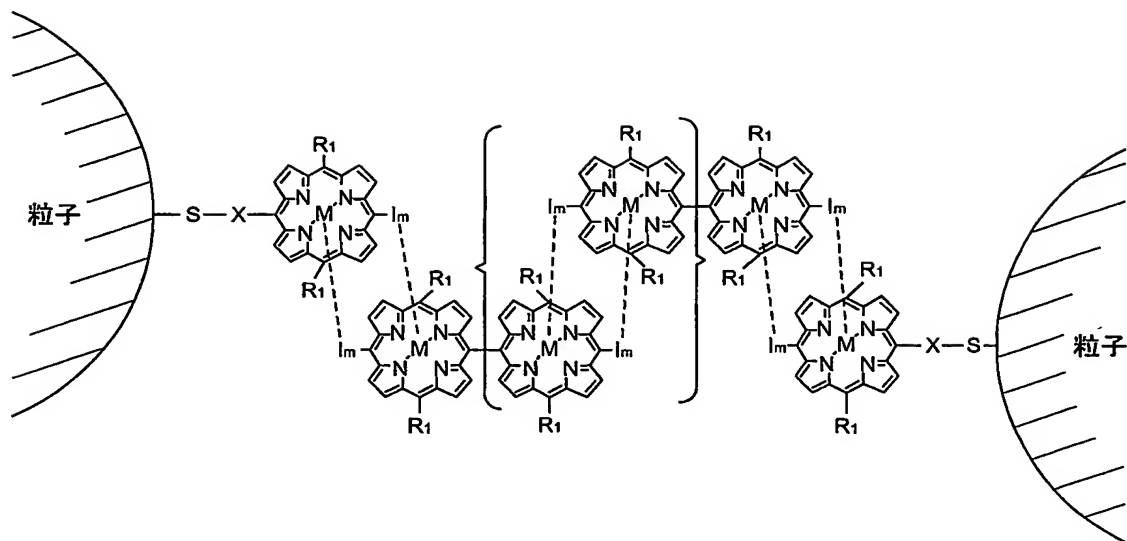


図 9

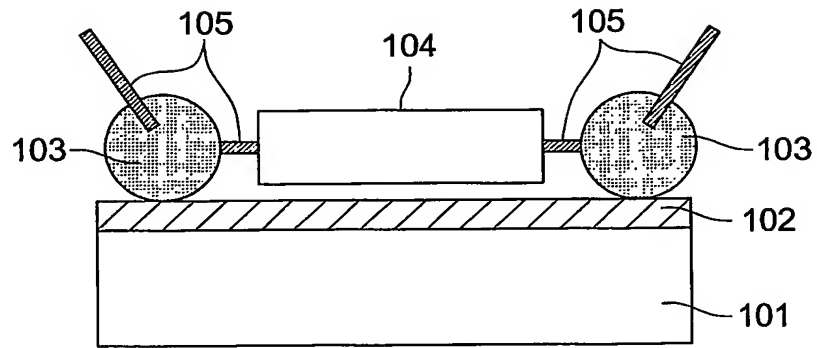
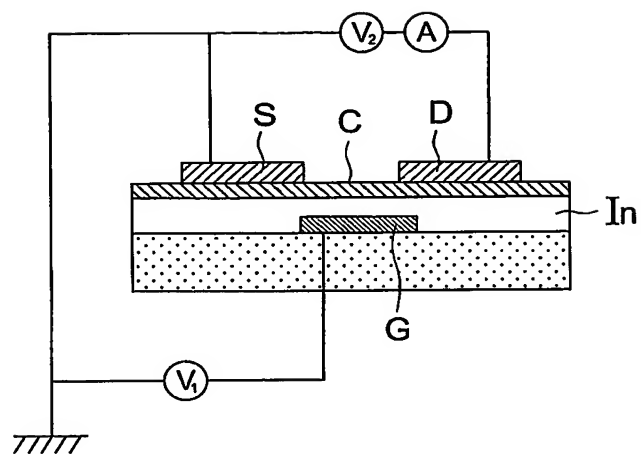


図 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L65/00, C08G61/12, C08F2/44, H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L65/00, C08G61/12, C08F2/44, H01L51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 488321 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 June 1992 (03.06.92), Claims; examples 1 to 15 & JP 4-202707 A Claims; examples 1 to 5 & US 5215820 A	1, 2, 5, 6 15, 16, 19, 20
X Y	JP 7-62094 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 07 March, 1995 (07.03.95), Claims (Family: none)	1, 5, 6 15, 19, 20
X Y	JP 61-283656 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 13 December, 1986 (13.12.86), Claims (Family: none)	1, 5, 6 15, 19, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 July, 2003 (22.07.03)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2003 (05.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-45824 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), Claims (Family: none)	15,16,19,20
P,Y	JP 2002-204012 A (Toshiba Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims (Family: none)	15,16,19,20
A	WO 99/05687 A1 (Ling Kessler & Co.), 04 February, 1999 (04.02.99), Claims & JP 2001-511581 A	1-31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L65/00, C08G61/12, C08F2/44, H01L51/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L65/00, C08G61/12, C08F2/44, H01L51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 488321 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd) 1992.06.03、特許請求の範囲、実施例1-15 & JP 4-202707 A、特許請求の範囲、実施例1-5	1, 2, 5, 6
Y	& US 5215820 A	15, 16, 19, 20
X	JP 7-62094 A (三井東圧化学株式会社) 1995.03.07、特許請求の範囲	1, 5, 6
Y	(ファミリーなし)	15, 19, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.07.03

国際調査報告の発送日

05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-283656 A (三井東圧化学株式会社) 1986. 12. 13、特許請求の範囲	1, 5, 6
Y	(ファミリーなし)	15, 19, 20
Y	JP 11-45824 A (松下電器産業株式会社) 1999. 02. 16、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	15, 16, 19, 20
PY	JP 2002-204012 A (株式会社東芝) 2002. 07. 19、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	15, 16, 19, 20
A	WO 99/05687 A1 (Ling Kessler & Co.) 1999. 02. 04、特許請求の範囲 & JP 2001-511581 A	1-31